

## Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)



10

und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



15 in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ\text{C}$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (II) aufweist.

20

Vinylether stellen eine wichtige Verbindungsklasse mit breitem Einsatzgebiet dar. So finden sie unter anderem Verwendung als Monomerbausteine in Polymeren und Copolymeren, in Beschichtungen, Klebstoffen, Druckfarben sowie in strahlungshärtenden Lacken. Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von  
25 Zwischenprodukten, Geruchs- und Geschmacksstoffen sowie pharmazeutischen Produkten.

Die technische Herstellung von Vinylethern erfolgt in der Regel durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Ethin in Gegenwart basischer Katalysatoren (siehe  
30 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 Electronic Release, Chapter "VINYL ETHERS - Production" und W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem., 601 (1956), Seiten 135 bis 138). Das dabei gebildete Reaktionsgemisch enthält neben dem Katalysator und möglichen Nebenprodukten hauptsächlich den gebildeten Vinylether und den nicht-umgesetzten Alkohol. Die beiden letztgenannten  
35 Komponenten sind bis auf die  $C_1$ -Derivate Methylvinylether/Methanol aufgrund Azeotropbildung nicht durch einfache Destillation in Fraktionen der gewünschten Reinheit trennbar. Dieses Problem wurde bisher durch den Einsatz extraktiver und extrativdestillativer Verfahren gelöst, bei denen man eine oder mehrere Fremdsubstanzen als Hilfsmittel zufügt und diese nach Auftrennung in eine Vinylether-  
40 und eine Alkohol-enthaltende Fraktion wieder abtrennt.

## 2

So beschreibt EP-A 0 415 334 die ein- oder mehrstufige Extraktion eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs mit einer wässrigen Lösung einer Base, bei der eine Vinylether-Phase und eine wässrige alkoholische Phase erhalten und der Alkohol anschließend aus der wässrigen alkoholischen Phase destillativ gewonnen wird.

5

US 2,779,720 beschreibt ein Verfahren zur Trennung eines Gemischs, welches einen aliphatischen Vinylether und einen aliphatischen Alkohol enthält, bei dem dieses Gemisch zusammen mit Wasser und einem Glykol oder Glykolether destilliert wird. Als Kopfprodukt bildet sich dabei ein azeotropes Gemisch aus dem Vinylether und Wasser, aus dem in einer weiteren Destillation der Vinylether gewonnen werden kann. Als Sumpfprodukt verbleibt ein den Alkohol und Glykol oder Glykolether enthaltendes Gemisch, aus dem durch eine nachgeschaltete Destillation der Alkohol gewonnen werden kann.

10

DE-A 1 000 804 offenbart ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemischs, welches einen Monovinylether eines mehrwertigen Alkohols und einen mehrwertigen Alkohol enthält, bei dem dieses Gemisch im alkalischen Medium zusammen mit Wasser destilliert oder einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Dabei wird als Kopfprodukt eine azeotrope Mischung des Vinylethers mit Wasser erhalten, wobei als Rückstand im Sumpf der Alkohol zurückbleibt. Die bei der Destillation angefallene Kopffraktion kann gegebenenfalls mit einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel extrahiert werden, wobei der Vinylether in die organische Phase übergeht und aus dieser destillativ enthalten werden kann.

20

SU 1 616 888 beschreibt die Trennung eines Butanol und Butyl-vinylether enthaltenden Gemischs durch Extraktivdestillation mit Wasser. Aus der als Kopfprodukt gebildeten azeotropen Mischung, welche den Butyl-vinylether und Wasser enthält, wird in einer nachfolgenden Destillation der Butyl-vinylether gewonnen. Das Butanol enthaltende Sumpfprodukt der ersten Destillation wird in einer weiteren Destillation aufbereitet und Butanol gewonnen.

30

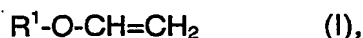
US 3,878,058 offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von Alkylvinylethern aus einem den Alkylvinylether und einen aliphatischen Alkohol enthaltenden Gemisch, bei dem dieses Gemisch zusammen mit einem Glykol-monoether destilliert wird. Dabei wird als Kopfprodukt der Alkylvinylether abgetrennt und als Sumpfprodukt ein Alkohol und Glykol-monoether enthaltendes Gemisch erhalten. Dieses wird in einer nachgeschalteten Destillation in den Alkohol und den Glykol-monoether getrennt und letzterer zur ersten Destillationsstufe zurückgeführt.

35

Nachteilig an allen oben genannten Verfahren ist der Zusatz einer oder mehrerer Fremdsubstanzen als Hilfsmittel. Dadurch werden dem System neue Verbindungen hinzugefügt, welche anschließend wieder abgetrennt werden müssen. Damit verbunden ist zum Einen ein entsprechender apparativer und verfahrenstechnischer Aufwand und zum Anderen die Gefahr der Verunreinigung des Vinylethers und/oder des Alkohols durch restliche Mengen dieser Fremdsubstanzen. Des Weiteren verringern die Fremdsubstanzen aufgrund ihres Eigenvolumens die Kapazität der Destillationsvorrichtungen beziehungsweise bedingen den Einsatz größerer Destillationsvorrichtungen.

Demgemäß bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht besitzt und insbesondere mit geringem apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand, mit hoher Anlagen-Kapazität und ohne die Gefahr einer Verunreinigung des Vinylethers und/oder des Alkohols durch die Zugabe von Fremdsubstanzen als Hilfsmittel zu aufgereinigtem Vinylether und Alkohol führt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)



und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ\text{C}$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) das Gemisch in eine erste Destillationskolonne leitet und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und als Sumpfprodukt einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom entnimmt;
- b) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in eine zweite Destillationskolonne, welche bei gegenüber der ersten Destillationskolonne um einen 0,01 bis 3 MPa höheren Druck betrieben wird, leitet und als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im

Abtriebsteil den Vinylether (I) und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop entnimmt; und

- 5 c) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der zweiten Destillationskolonne in die erste Destillationskolonne zurückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst somit zwei Destillationskolonnen. In der ersten Destillationskolonne wird das einzusetzende Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch in ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop als Kopfprodukt und einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom als Sumpfprodukt getrennt.

Im Allgemeinen betreibt man die erste Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C und bevorzugt von 100 bis 175°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, wobei die zu wählende Temperatur hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) und dem gewählten Druck in der Destillationskolonne. Im Allgemeinen betreibt man die erste Destillationskolonne bei einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs und bevorzugt von 0,05 bis 0,5°MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, wobei der zu wählende Druck hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) und der gewählten Temperatur in der Destillationskolonne. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende Temperatur und der zu wählende Druck kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden. Dabei existiert für jedes konkrete System ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck, so dass der anzuwendende Parameterbereich in der Regel durch technische (beispielsweise Auslegung der Destillationskolonne), wirtschaftliche (beispielsweise Investitionskosten und/oder Energiekosten) und chemische (beispielsweise keine oder nur unwesentliche Zersetzung der Produkte) Randbedingungen festgelegt wird.

Im Allgemeinen weist die erste Destillationskolonne eine Anzahl theoretischer Trennstufen von 5 bis 75 auf, wobei die für ein konkretes System einzusetzende Anzahl der theoretischen Böden hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) sowie von der erwarteten Trennleistung. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende Anzahl der theoretischen Trennstufen kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden.

Als erste Destillationskolonne kann prinzipiell jede Destillationskolonne eingesetzt werden, welche die technischen Randbedingungen, insbesondere die gewünschte Trennleistung, die erforderliche Temperaturbeständigkeit, die erforderliche

Druckbeständigkeit und die geforderte Materialbeständigkeit erfüllt. In der Regel handelt es sich um Kolonnen mit einem Metallmantel und trennwirksame sowie nicht-trennwirksame Einbauten. Als trennwirksame Einbauten kommen beispielsweise Böden oder Packungen in Betracht.

5

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist im Allgemeinen vorteilhaft, die erste Destillationskolonne so auszulegen und zu betreiben, dass  $\geq 50\%$ , bevorzugt  $\geq 75\%$  und besonders bevorzugt  $\geq 90\%$  der mit dem Gemisch zugeführten Menge an Alkohol (II) über das Sumpfprodukt entnommen werden.

10

Die Konzentration des Alkohols (II) in dem als Sumpfprodukt zu entnehmenden Stroms beträgt im Allgemeinen  $\geq 90$  Gew.-% und bevorzugt  $\geq 95$  Gew.-%.

15

In der zweiten Destillationskolonne wird das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop als Kopfprodukt und dem Vinylether (I) als Sumpfprodukt oder als gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil getrennt.

20

Im Allgemeinen betreibt man die zweite Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C und bevorzugt von 100 bis 175°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, wobei die zu wählende Temperatur hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) und dem gewählten Druck in der Destillationskolonne. Um eine entsprechende Trennung in ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und einem Vinylether (I) Strom zu erreichen, betreibt man die zweite

25

Destillationskolonne gegenüber der ersten Destillationskolonne bei einem um 0,01 bis 3 MPa höheren Druck. Bevorzugt betreibt man die zweite Destillationskolonne gegenüber der ersten Destillationskolonne bei einem um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck. Ein wesentlicher Parameter bei der Festlegung des anzuwendenden Drucks ist hierbei die gewünschte Trennleistung. Dabei ist die Trennleistung in der zweiten

30

Destillationskolonne in der Regel umso höher, je größer die Druckdifferenz zur ersten Destillationskolonne ist. Mit steigender Druckdifferenz zur ersten Destillationskolonne steigt auch der Anteil an Vinylether (I), welcher als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil entnommen werden kann. Das verbleibende Azeotrop ist somit bei hohem Druck ärmer an Vinylether (I), was letztendlich den Mengenstrom und die Belastung der ersten Destillationskolonne verringert. Demgegenüber ist zu beachten, dass mit steigender Druckdifferenz mehr Verdichtungsenergie benötigt wird, die zweite Destillationskolonne entsprechend für den entsprechenden Druck ausgelegt sein sollte und für ein konkretes, zu trennendes Gemisch auch die

35

Destillationstemperatur steigt, was zu einer höheren thermischen Belastung der zu trennenden Produkte führt. Die jeweils für ein konkretes System zu wählende

40

Temperatur und der zu wählende Druck kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden. Dabei existiert für jedes konkrete System ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck, so dass der anzuwendende Parameterbereich in der Regel durch technische (beispielsweise

5 Auslegung der Destillationskolonne, Trennleistung, Mengenströme), wirtschaftliche (beispielsweise Investitionskosten und/oder Energiekosten) und chemische (beispielsweise keine oder nur unwesentliche Zersetzung der Produkte) Randbedingungen festgelegt wird.

10 Im Allgemeinen weist die zweite Destillationskolonne eine Anzahl theoretischer Trennstufen von 5 bis 75 auf, wobei die für ein konkretes System einzusetzende Anzahl der theoretischen Trennstufen hauptsächlich abhängig ist vom zu trennenden Vinylether (I) und Alkohol (II) sowie von der erwarteten Trennleistung. Die jeweils für

15 ein konkretes System zu wählende Anzahl der theoretischen Trennstufen kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden.

Als zweite Destillationskolonne kann prinzipiell jede Destillationskolonne eingesetzt werden, welche die technischen Randbedingungen, insbesondere die gewünschte

20 Trennleistung, die erforderliche Temperaturbeständigkeit, die erforderliche Druckbeständigkeit und die geforderte Materialbeständigkeit erfüllt. In der Regel handelt es sich um Kolonnen mit einem Metallmantel und trennwirksame sowie nicht-trennwirksame Einbauten. Als trennwirksame Einbauten kommen beispielsweise Böden oder Packungen in Betracht.

25 Bei der zweiten Destillationskolonne erfolgt die Entnahme des Vinylethers (I) flüssig als Sumpfprodukt oder gasförmig als Seitenabzug im Abtriebsteil. Im letztgenannten Fall erfolgt die Entnahme des Vinylethers (I) bevorzugt im Bereich der unteren 25% und besonders bevorzugt im Bereich der unteren 10% der Gesamtzahl der theoretischen

30 Trennstufen. So bedeutet beispielsweise die Formulierung im Bereich der unteren 25% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen bei einer Destillationskolonne mit insgesamt 75 theoretischen Trennstufen, dass der gasförmige Seitenabzug im Bereich des ersten bis 19. theoretischen Trennstufe entnommen wird. Der Vorteil des gasförmigen Seitenabzugs liegt in der Verbesserung der Farbzahl des rein zu

35 gewinnenden Vinylethers (I), da unerwünschte Schwersieder aus dem Produkt ferngehalten werden können.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist im Allgemeinen vorteilhaft, die zweite Destillationskolonne so auszulegen und zu betreiben, dass  $\geq 20\%$ , bevorzugt  $\geq 50\%$ ,

40 besonders bevorzugt  $\geq 75\%$  und ganz besonders bevorzugt  $\geq 90\%$  der mit dem

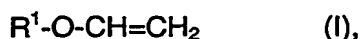
Gemisch zugeführten Menge an Vinylether (I) über das Sumpfprodukt entnommen werden. Werte < 20% führen im Allgemeinen zu riesigen und somit unwirtschaftlichen Rückführungsströmen. Die Konzentration des Vinylethers (I) in dem als Sumpfprodukt zu entnehmenden Stroms beträgt im Allgemeinen  $\geq 97,5$  Gew.-% und bevorzugt  $\geq 99,5$  Gew.-%.

Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der zu trennende Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Strom (a) wird über Leitung (1) der ersten Destillationskolonne A zugeführt. Als Sumpfprodukt wird über Leitung (2) ein mit Alkohol (II) angereicherter Strom (b) entnommen. Das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop, welches als Kopfprodukt entnommen wird, wird über Leitung (3) der zweiten Destillationskolonne B zugeführt. Aus dieser wird als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der Vinylether (I) (c) über Leitung (4) entnommen. Das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop, welches als Kopfprodukt entnommen wird, wird über Leitung (5) zur ersten Destillationskolonne A zurückgeführt.

Da der als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der zweiten Destillationskolonne entnommene Vinylether (I) in der Regel noch mit geringfügigen Nebenkomponenten wie beispielsweise Acetalen verunreinigt ist, leitet man diesen bevorzugt in eine Reindestillationskolonne und gewinnt den den aufgereinigten Vinylether (I) als Kopfprodukt. Die Auslegung der Reindestillationskolonne und die Ermittlung der Destillationsparameter kann vom Fachmann durch einfache Berechnung oder einfache Routineversuche ermittelt werden.

Abbildung 2 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm diese bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens. Der als Sumpfprodukt oder als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil der zweiten Destillationskolonne entnommene Vinylether (I) enthaltende Strom wird über Leitung (4) der Reindestillationskolonne C zugeführt. Als Sumpfprodukt wird über Leitung (7) ein Strom mit den höhersiedenden Nebenkomponenten (e) entnommen. Der aufgereinigte Vinylether (I) (d) wird als Kopfprodukt über Leitung (6) entnommen.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Gemisch enthält einen Vinylether (I) der allgemeinen Formel (I)



und einen Alkohol der allgemeinen Formel (II)



in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10

- 5 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthält, und bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens 1°C höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (II) aufweist.

- 10 Bevorzugt weist der Alkohol (II) einen um mindestens 2°C und besonders bevorzugt einen um mindestens 5°C höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (II) auf.

Als bevorzugte gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder cycloaliphatische Reste  $R^1$  und  $R^2$  mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen seien

15

- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl-Reste, wie beispielsweise Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 2-Ethyl-1-hexyl, 1-Nonyl, 1-Decyl;

20

- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkenyl-Reste, wie beispielsweise Ethenyl (Vinyl), 1-Prop-1-enyl, 2-Prop-1-enyl, 3-Prop-1-enyl, 1-But-1-enyl, 2-But-1-enyl, 3-But-1-enyl, 4-But-1-enyl, 1-But-2-enyl, 2-But-2-enyl, 3-But-2-enyl, 4-But-2-enyl;

25

- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl-Reste, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-cyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methyl-cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl;

30

- $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkenyl-Reste, wie beispielsweise 1-Cyclopent-1-enyl, 3-Cyclopent-1-enyl, 4-Cyclopent-1-enyl, 1-Cyclohex-1-enyl, 3-Cyclohex-1-enyl, 4-Cyclohex-1-enyl;

genannt.

- 35 Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch ein, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, insbesondere Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl) und 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl) bedeuten.

40



Ganz besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch ein, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind. Ganz besonders bevorzugt ist somit der Einsatz folgender Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltender Gemische:

5

- Ethylvinylether und Ethanol;
- 1-Propylvinylether und 1-Propanol;
- 2-Propylvinylether und 2-Propanol;
- 1-Butylvinylether und 1-Butanol;
- 2-Butylvinylether und 2-Butanol;
- Isobutylvinylether und Isobutanol;
- tert.-Butylvinylether und tert.-Butanol.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stammt das eingesetzte Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung, trennt man aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne Leichtsieder und Schwersieder destillativ ab und führt den aufgereinigten Alkohol (II) wieder zur Vinylether-Synthese zurück. Die Syntheseverfahren zur Herstellung von Vinylethern durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung sind allgemein bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 Electronic Release, Chapter "VINYLETHERS - Production" oder W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem., 601 (1956), Seiten 135 bis 138 und den darin zitierten Dokumenten beschrieben.

20

25

Die destillative Abtrennung der Leichtsieder und Schwersieder aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne erfolgt beim zuvor genannten bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren in einer Trennwandkolonne oder einer Anordnung von konventionellen oder von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen. Besonders bevorzugt erfolgt die genannte destillative Abtrennung in einer Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen.

30

35

40

Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Blockdiagramm dieses bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens. Der als Sumpfprodukt der ersten Destillationskolonne entnommene Alkohol (II) enthaltende Strom wird über Leitung (2) zur Trennwandkolonne D beziehungsweise einer Anordnung von konventionellen oder thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen geführt. Dort erfolgt die Trennung in Leichtsieder (f), welche über Leitung (9) als Kopfprodukt und in

Schwersieder (g), welche über Leitung (8) als Sumpfprodukt entnommen werden. Der aufgereinigte Alkohol (II) wird aus der Trennwandkolonne D beziehungsweise der Anordnung von konventionellen oder thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen als Seitenabzug entnommen und über Leitung (10) zur Synthesstufe S zurückgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch ein, welches aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung stammt und bei dem die Rest  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind und für einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest stehen. Dieses Gemisch wird analog der Beschreibung zum vereinfachten Blockdiagramm der Abbildung 1 in einen Alkohol (II) enthaltenden Strom und einen Vinylether (I) enthaltenden Strom getrennt. Falls aufgrund der erzielten und gewünschten Reinheit der den Alkohol (II) enthaltende Strom weiter aufzureinigen ist, wird dieser bevorzugt analog der Beschreibung zum vereinfachten Blockdiagramm der Abbildung 3 durch eine nachfolgende Destillation in einer Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen aufgereinigt. Der erhaltene Alkohol (II) enthaltende Strom wird anschließend zur Synthesstufe zurückgeführt. Der Vinylether (I) enthaltende Strom wird analog der Beschreibung zum vereinfachten Blockdiagramm der Abbildung 2 durch eine nachfolgende Destillation aufgereinigt und der aufgereinigte Vinylether (I) als Kopfprodukt gewonnen.

Bei der genannten bevorzugten Ausführungsform umfasst die erste Destillationskolonne im Allgemeinen 5 bis 75 theoretische Trennstufen und wird bei einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, und einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betrieben. Die zweite Destillationskolonne umfasst im Allgemeinen 5 bis 75 theoretische Trennstufen und wird bei einem um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck als die erste Destillationskolonne und einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betrieben. Wird der Vinylether (I) aus der zweiten Destillationskolonne als gasförmiger Seitenabzug im Abtriebsteil entnommen, so befindet sich dieser Seitenabzug im Allgemeinen im Bereich des ersten bis zehnten und bevorzugt im Bereich des ersten bis zweiten theoretischen Bodens.

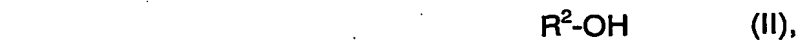
Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Trennung eines Vinylether und Alkohol enthaltenden Gemischs, welches insbesondere mit geringem apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand, mit hoher Anlagen-Kapazität und ohne die Gefahr einer Verunreinigung des Vinylethers und/oder des Alkohols durch die Zugabe von Fremdsubstanzen als Hilfsmittel zu aufgereinigtem Vinylether und Alkohol führt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)



und Alkohol der allgemeinen Formel (II)



15 in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens 1°C höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) das Gemisch in eine erste Destillationskolonne leitet und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und als Sumpfprodukt einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom entnimmt;

20 b) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in eine zweite Destillationskolonne, welche bei gegenüber der ersten Destillationskolonne um einen 0,01 bis 3 MPa höheren Druck betrieben wird, leitet und als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil den Vinylether (I) und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop entnimmt; und

25 c) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der zweiten Destillationskolonne in die erste Destillationskolonne zurückführt.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Destillationskolonne um einen um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck, gemessen am Kopf der Kolonne, betreibt als die erste Destillationskolonne.

- 35 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die erste Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne und einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, betreibt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betreibt.
- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Destillationskolonne den Vinylether (I) als gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil im Bereich der unteren 25% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen entnimmt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus der zweiten Destillationskolonne als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil entnommenen Vinylether (I) in eine Reindestillationskolonne leitet und daraus den aufgereinigten Vinylether (I) als Kopfprodukt gewinnt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch einsetzt, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest bedeuten.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch einsetzt, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung stammt, man aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne Leichtsieder und Schwersieder destillativ abtrennt und man den aufgereinigten Alkohol (II)
- 30 wieder zur Vinylether-Synthese zurückführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Abtrennung der Leichtsieder und Schwersieder aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne in einer
- 35 Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen durchführt.

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 12 November 2004 (12.11.2004) eingegangen  
ursprüngliche Ansprüche 1-10 durch neue Ansprüche 1-9 ersetzt (2 Seiten)]

1. Verfahren zur destillativen Trennung eines Vinylether der allgemeinen Formel (I)

5



und Alkohol der allgemeinen Formel (II)

10



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylrest bedeuten, enthaltenden Gemischs, bei dem der Alkohol (II) einen um mindestens  $1^\circ C$  höheren Siedepunkt, gemessen bei oder extrapoliert auf 0,1 MPa abs, als der Vinylether (I) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass man

15

a) das Gemisch in eine erste Destillationskolonne leitet und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop und als Sumpfprodukt einen mit dem Alkohol (II) angereicherten Strom entnimmt;

20

b) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der ersten Destillationskolonne in eine zweite Destillationskolonne, welche bei gegenüber der ersten Destillationskolonne um einen 0,01 bis 3 MPa höheren Druck betrieben wird, leitet und als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil den Vinylether (I) und als Kopfprodukt ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Azeotrop

25

c) das Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Azeotrop aus der zweiten Destillationskolonne in die erste Destillationskolonne zurückführt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Destillationskolonne um einen um 0,1 bis 2 MPa höheren Druck, gemessen am Kopf der Kolonne, betreibt als die erste Destillationskolonne.

35

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die erste Destillationskolonne bei einer Temperatur von  $75$  bis  $225^\circ C$ , gemessen im Sumpf der Kolonne und einem Druck von 0,01 bis 1 MPa abs, gemessen am Kopf der Kolonne, betreibt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Destillationskolonne bei einer Temperatur von 75 bis 225°C, gemessen im Sumpf der Kolonne, betreibt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der zweiten Destillationskolonne den Vinylether (I) als gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil im Bereich der unteren 25% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen entnimmt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus der zweiten Destillationskolonne als Sumpfprodukt oder gasförmigen Seitenabzug im Abtriebsteil entnommenen Vinylether (I) in eine Reindestillationskolonne leitet und daraus den aufgereinigten Vinylether (I) als Kopfprodukt gewinnt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltendes Gemisch einsetzt, bei dem die Reste  $R^1$  und  $R^2$  identisch sind.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Vinylether (I) und Alkohol (II) enthaltende Gemisch aus der Vinylether-Synthese durch Umsetzung des Alkohols (II) mit Ethin in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung stammt, man aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne Leichtsieder und Schwertsieder destillativ abtrennt und man den aufgereinigten Alkohol (II)
- 25 wieder zur Vinylether-Synthese zurückführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Abtrennung der Leichtsieder und Schwertsieder aus dem mit dem Alkohol (II) angereicherten Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne in einer
- 30 Trennwandkolonne oder einer Anordnung von thermisch und/oder stofflich gekoppelten Destillationskolonnen durchführt.

Abbildung 1: Vereinfachtes Blockdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens

5

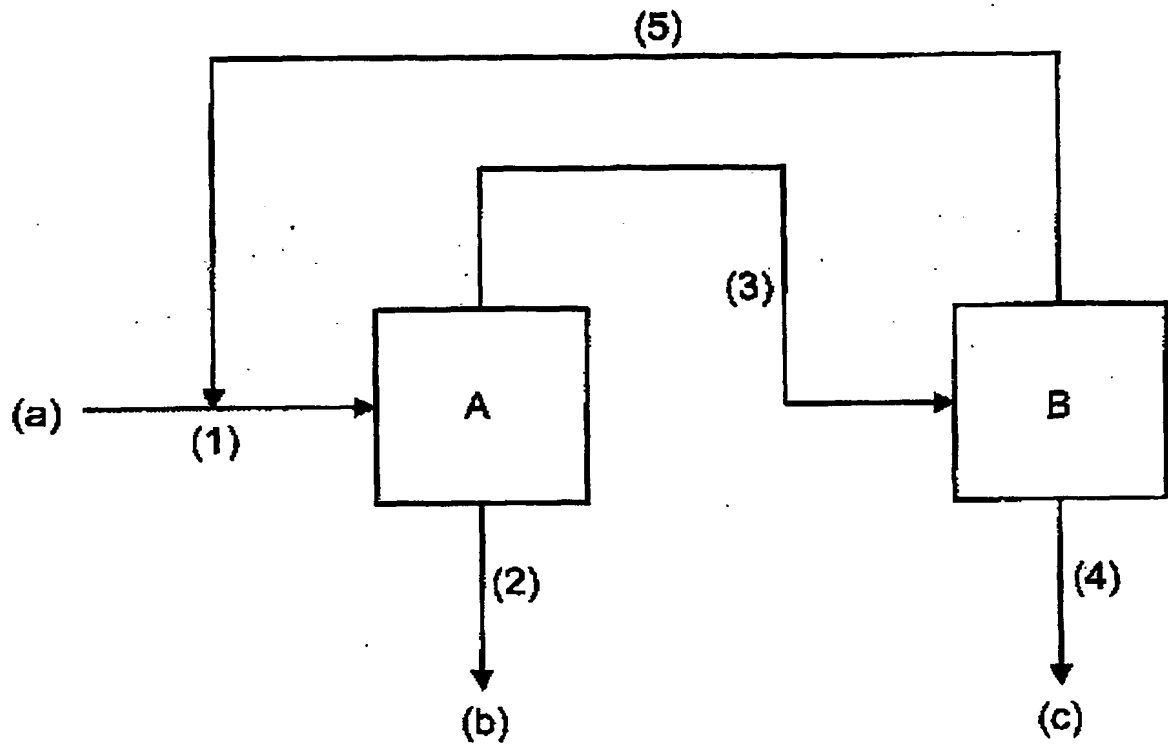
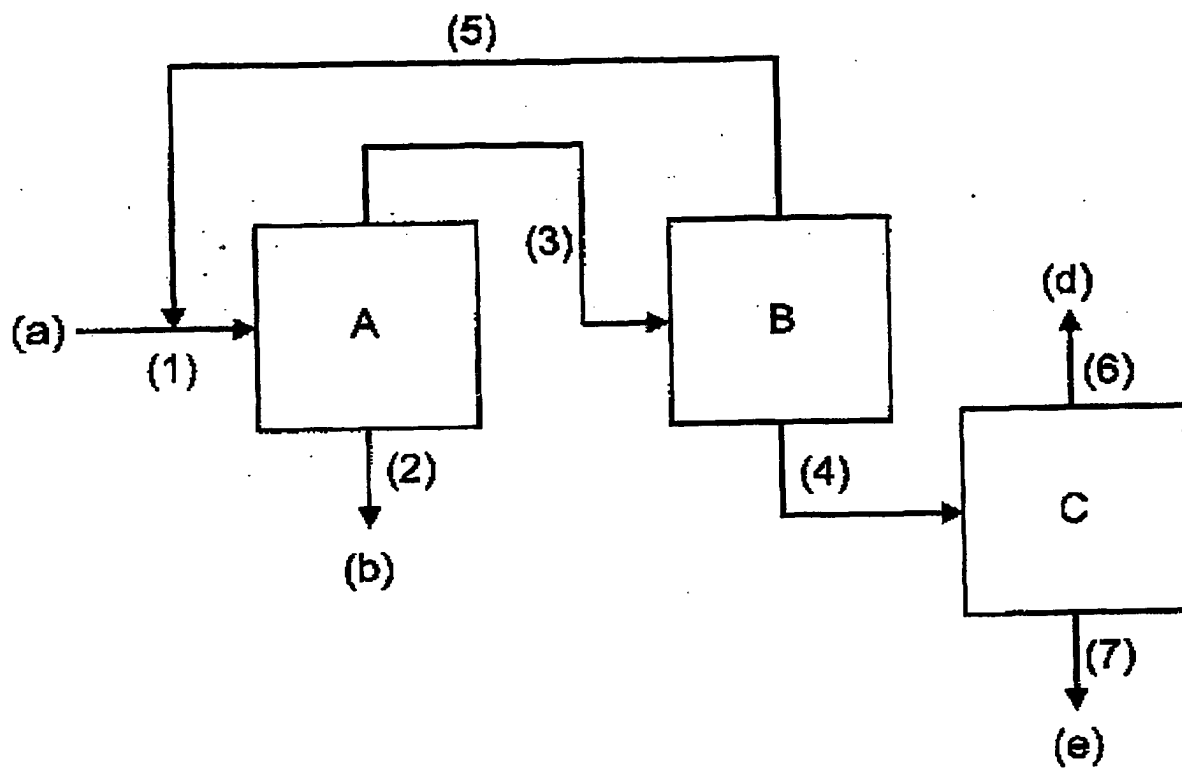


Abbildung 2: Vereinfachtes Blockdiagramm eines bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens

5

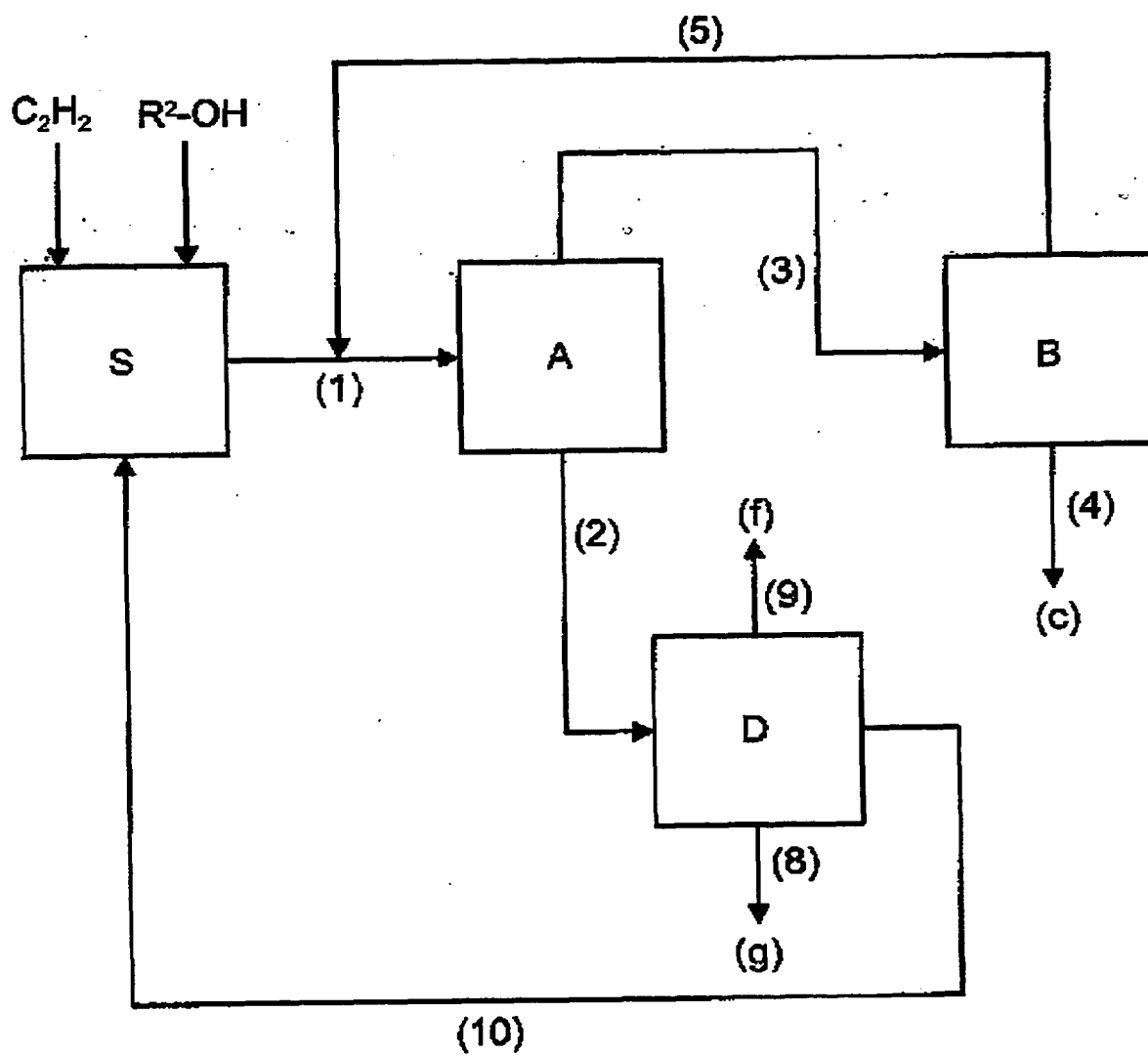


10



Abbildung 3: Vereinfachtes Blockdiagramm eines bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrens

5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006160

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C43/16 C07C41/42 C07C41/08 C07C29/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9827 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E15, AN 1998-306099 XP002298960 & JP 10 109952 A (MARUZEN PETROCHEM) 28 April 1998 (1998-04-28) abstract	1, 2, 6, 8
A	US 3 878 058 A (K. TANAKA) 15 April 1975 (1975-04-15) cited in the application claims; examples	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2004

Date of mailing of the international search report

19/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006160

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9148 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1991-351559 XP002298961 &amp; SU 1 616 888 A (BABAKOVA) 30 December 1990 (1990-12-30) cited in the application abstract</p>	1
A	<p>WO 00/15590 A (BASF) 23 March 2000 (2000-03-23) claims; example 2</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006160

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10109952	A	28-04-1998	NONE	
US 3878058	A	15-04-1975	JP 48080507 A CA 1004177 A1 DE 2305021 A1 FR 2170114 A1 GB 1396493 A	29-10-1973 25-01-1977 09-08-1973 14-09-1973 04-06-1975
SU 1616888	A	30-12-1990	SU 1616888 A1	30-12-1990
WO 0015590	A	23-03-2000	DE 19841552 A1 WO 0015590 A1	16-03-2000 23-03-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/006160

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C43/16 C07C41/42 C07C41/08 C07C29/82

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9827 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E15, AN 1998-306099 XP002298960 & JP 10 109952 A (MARUZEN PETROCHEM) 28. April 1998 (1998-04-28) Zusammenfassung	1,2,6,8
A	US 3 878 058 A (K. TANAKA) 15. April 1975 (1975-04-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

7. Oktober 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

19/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/006160

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9148 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1991-351559 XP002298961 &amp; SU 1 616 888 A (BABAKOVA) 30. Dezember 1990 (1990-12-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p>	1
A	<p>WO 00/15590 A (BASF) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche; Beispiel 2</p>	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nationales Aktenzeichen

**PCT/EP2004/006160**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10109952	A	28-04-1998	KEINE	
US 3878058	A	15-04-1975	JP 48080507 A	29-10-1973
			CA 1004177 A1	25-01-1977
			DE 2305021 A1	09-08-1973
			FR 2170114 A1	14-09-1973
			GB 1396493 A	04-06-1975
SU 1616888	A	30-12-1990	SU 1616888 A1	30-12-1990
WO 0015590	A	23-03-2000	DE 19841552 A1	16-03-2000
			WO 0015590 A1	23-03-2000